

邵俊杰, 朱昱璇, 黄鸿兵, 等. 不同冻结方式对中华绒螯蟹蟹肉品质的影响[J]. 江苏农业学报, 2019, 35(2): 429-435.
doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2019.02.025

不同冻结方式对中华绒螯蟹蟹肉品质的影响

邵俊杰^{1,2}, 朱昱璇³, 黄鸿兵¹, 张世勇¹, 潘建林¹, 万金娟^{1,2}, 陈凤蔚¹, 尹思慧¹,
张美琴^{1,2}, 付龙龙¹, 马昊¹

(1.江苏省淡水水产研究所, 江苏 南京 210017; 2.江苏省水产品深加工科技研究开发中心, 江苏 南京 210017; 3.环境保护部南京环境科学研究所/国家环境保护农药环境评价与污染控制重点实验室, 江苏 南京 210042)

摘要: 为探究冻结方式对中华绒螯蟹(*Eriocheir sinensis*)蟹肉生化特性和感官品质的影响,以鲜活中华绒螯蟹为原料,分别进行-20℃、-40℃、-70℃液氮速冻处理,之后于-20℃条件下储藏180 d,分析中华绒螯蟹感官特性、pH值、失水率、丙二醛含量、盐溶性蛋白质含量、总巯基含量和Ca²⁺-ATPase活性等指标的变化趋势。结果表明,随着冻藏时间的延长,中华绒螯蟹蟹肉的pH值降低,失水率增大,盐溶性蛋白质含量降低,丙二醛含量增大,总巯基含量降低,Ca²⁺-ATPase活性下降。中华绒螯蟹肌原纤维蛋白的变性程度与冻结方式密切相关。冻结温度越低,冻藏期内蟹肉各指标数值变化越小,蛋白质完整度和感官接受度越高,与新鲜蟹肉品质越接近。与-20℃、-40℃、-70℃速冻处理相比,液氮速冻能更好地减缓蟹肉蛋白质变性和脂肪氧化,能最大限度地保持蟹肉感官品质,是最佳的速冻工艺。

关键词: 中华绒螯蟹; 冻结方式; 感官品质; 生化特性

中图分类号: TS254.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2019)02-0429-07

Effects of different freezing processes on the quality of *Eriocheir sinensis*

SHAO Jun-jie^{1,2}, ZHU Yu-xuan³, HUANG Hong-bing¹, ZHANG Shi-yong¹, PAN Jian-lin¹,
WAN Jin-juan^{1,2}, CHEN Feng-wei¹, YIN Si-hui¹, ZHANG Mei-qin^{1,2}, FU Long-long¹, MA Hao¹

(1. Freshwater Fisheries Research Institute of Jiangsu Province, Nanjing 210017, China; 2. Science and Technology Research and Development Center for Aquatic Product Deep-processing of Jiangsu Province, Nanjing 210017, China; 3. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection/Key Laboratory of Pesticide Environmental Assessment and Pollution Control, Nanjing 210042, China)

Abstract: To investigate the biochemical characteristics and sensory attributes of *Eriocheir sinensis* quick-frozen at -20℃, -40℃ and -70℃ and in liquid nitrogen, changes in sensory evaluation, pH value, water loss rate, malondialdehyde (MDA) content, salt-soluble protein content, total sulfhydryl content and Ca²⁺-ATPase activity were analyzed during storage at -20℃ for 180 days. The results showed that pH value, salt-soluble protein content, total sulfhydryl content and Ca²⁺-ATPase activity of *E. sinensis* decreased, while the water loss rate and MDA content increased as the storage time was extended. Freezing processes had a remarkable effect on myofibrillar protein denaturation degree of *E. sinensis*. The fluctuation range of all tested parameters changed more slowly or less because of the lower freezing temperature, and this directly led to the higher integrity and

acceptability of *E. sinensis* proteins. In conclusion, compared to the freezing processes at -20℃, -40℃ and -70℃, the liquid nitrogen quick freezing technology as the most appropriate method for keeping the sensory qualities of *E. sinensis*, has significant advantages in delaying the protein denaturation and fat oxidation.

Key words: *Eriocheir sinensis*; freezing process; sensory quality; biochemical characteristic

收稿日期: 2018-07-13

基金项目: 江苏省现代渔业产业技术体系项目(JFRS-01); 江苏省渔业科技类项目(Y2017-17); 江苏省政策引导类计划(苏北科技专项)项目(BN2016181)

作者简介: 邵俊杰(1991-), 男, 江苏连云港人, 硕士, 研究实习员, 主要从事水产品加工与质量控制研究。(E-mail) shaojj0612@126.com

通讯作者: 张美琴, (E-mail) 1792147490@qq.com

中华绒螯蟹(*Eriocheir sinensis*), 又称河蟹、大闸蟹、螃蟹, 是中国特有的、经济价值较高的名贵水产品。中华绒螯蟹因其肉质细嫩, 蛋白质含量高, 不饱和脂肪酸种类丰富, 富含钙、磷、铁、锌、铜、糖类、蟹黄素、蟹红素等营养物质^[1-2], 深受消费者欢迎。近年来, 中国中华绒螯蟹养殖业发展迅速, 现已成为特种水产品中最具影响力的产业之一。中华绒螯蟹是季节性非常强的水产品, 上市时间集中, 只有在每年固定的时间节点, 中华绒螯蟹才能膏满黄肥。因此, 为防止市场上因中华绒螯蟹积压而出现腐败变质问题, 同时保证中华绒螯蟹能够全年供应, 满足出口需求, 中华绒螯蟹的冻藏加工技术研究已迫在眉睫。

冻藏是现在最普遍和最有效的农产品保藏方法, 对水产品贮藏、运输和加工意义重大^[3-4]。冷冻处理能够抑制微生物生长和内源酶作用, 延长产品货架期, 但也会造成蛋白质变性和脂肪氧化, 改变肌肉的结构特性、保水性、风味等品质特性, 对产品销售和食用产生负面影响^[5-7]。有研究者发现, 肌肉品质变化与冻结方式有紧密联系^[4, 8]。因此, 研究冻结方式对中华绒螯蟹肉生化特性的影响、筛选最佳冻藏工艺对蟹肉品质提升十分必要。

目前, 低温冻结技术针对的水产品主要是海水鱼^[9-10]、虾^[11]等, 关于中华绒螯蟹冻藏工艺的报道较少。因此, 本研究通过测定冻藏期内中华绒螯蟹肌肉感官特性、pH 值、失水率、丙二醛(Malondialdehyde, MDA) 含量、盐溶性蛋白质含量、总巯基含量、Ca²⁺-ATPase 活性等指标, 分析不同冻结方式对中华绒螯蟹蟹肉品质的影响, 为中华绒螯蟹原料加工利用提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鲜活雄性中华绒螯蟹由宿迁市成子湖食品有限公司提供, 体质量为(140±15) g, 江苏省淡水水产

研究所鉴定为中华绒螯蟹。

MDA 测定试剂盒、Ca²⁺-ATP 酶活性试剂盒购自南京建成生物工程研究所, 其他试剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

DW-225 低温试验箱, 南京泰斯特试验设备有限公司产品; C-MAG HS7 数显加热磁力搅拌器、Ultra Turrax T-25 Basic 高速匀浆机, 德国 IKA 公司产品; 211 pH 计, 意大利 Hanna 公司产品; KjeltacTM 2300 全自动凯氏定氮仪, 瑞典 FOSS 公司产品; M2e 酶标仪, 美国 MD 公司产品; Beckman Avanti J-A 和 AR64 离心机, 美国 Beckman Coulter 公司产品; ZKSY-600 水浴锅, 南京科尔仪器设备有限公司产品。

1.3 试验方法

1.3.1 中华绒螯蟹冻结和贮藏 将鲜活中华绒螯蟹用水冲洗干净并沥干, 然后进行如下冻结处理。①快速冻结: 将中华绒螯蟹分别放入 -20 ℃、-40 ℃、-70 ℃的低温试验箱中速冻, 直至中华绒螯蟹腹部中心温度达到 -20 ℃, 所用时间依次为 185 min、136 min 和 45 min; ②液氮速冻: 将中华绒螯蟹浸没于液氮中直至中心温度达到 -20 ℃, 所用时间为 90 s。将冻结完成的中华绒螯蟹置于保鲜盒中密封, 在 -20 ℃下储藏。

1.3.2 取样 定期(0 d、30 d、90 d、180 d)取样, 将冻藏中华绒螯蟹置于 4 ℃冰箱中解冻。解冻完成后, 除去中华绒螯蟹中的不可食部分, 取中华绒螯蟹腹部肌肉进行指标测定。

1.3.3 感官评价 由经过训练的 10 名感官评定员采用盲评计分方式分别从色泽、气味、质地 3 个方面对中华绒螯蟹进行评分, 各指标的感官评价分值控制在 0~9 范围内, 0 分代表品质最差, 9 分代表品质最佳。每名感官评定员根据评定标准(表 1)对中华绒螯蟹品质进行评分, 取其平均值作为最终评定结果。

表 1 中华绒螯蟹感官评价标准

Table 1 Sensory evaluation standards of *Eriocheir sinensis*

指标	质量要求	评分(PF, 满分 9 分)			
		非常好	好	一般	差
色泽	肌肉有光泽, 呈白色、无变色肉	7 ≤ PF ≤ 9	5 ≤ PF < 7	3 ≤ PF < 5	PF < 3
气味	气味正常无异味				
质地	组织结实, 肌肉富有弹性、无干涩和粗糙感				

1.3.4 pH 的测定 将 5 g 蟹肉与 45 ml 水混合,匀浆,10 000 g 离心 15 min,测定 pH。

1.3.5 失水率的测定 参照杨利艳等^[12]的方法,略有改动。将冻藏的中华绒螯蟹在 4 ℃ 下解冻 12 h,用滤纸拭去表面水分并沥干,称质量。计算失水率,失水率=[(速冻前质量-速冻后质量)/速冻前质量]×100%。

1.3.6 盐溶性蛋白质的提取和测定 参照阴晓菲等^[13]的方法提取盐溶性蛋白质。盐溶性蛋白质含量的测定采用双缩脲法。

1.3.7 MDA 含量的测定 参照吴庆元等^[14]的方法,略有改动。取一定量蟹肉,加入 5 倍体积去离子水,10 000 r/min 匀浆 1 min,用于丙二醛含量的测定。用 MDA 测定试剂盒测定 MDA 含量。

1.3.8 Ca^{2+} -ATPase 活性的测定 使用超微量 Ca^{2+} -ATP 酶活性试剂盒测定蟹肉 Ca^{2+} -ATPase 活性。

1.3.9 总巯基(SH)含量的测定 参照彭欢欢等^[15]和鲁耀彬等^[16]的方法。取方法 1.3.6 中提取的 1 ml 肌原纤维蛋白质(4 mg/ml),加入 9.0 ml 0.2 mol/L 三羟甲基氨基甲烷盐酸缓冲液(含有 8 mol/L 脲,2% 十二烷基硫酸钠和 10 mmol/L 乙二胺四乙酸, pH 6.8)混合,取 4 ml 混合液,加入 0.4 ml 0.1% 5, 5'-二硫代双(2-硝基苯甲酸)(DTNB),40 ℃ 水浴 25 min,在 412 nm 波长处测吸光值,用 0.6 mol/L KCl (pH 7.0)溶液作为空白对照。计算总 SH 含量,SH 含量=[(A×n)/(c×M)]×10⁶,式中,A 为 412 nm 处的吸光值,n 为稀释倍数,c 为摩尔吸光系数[其值为 13 600 mol/(L·cm)],M 为肌原纤维蛋白质量浓度(mg/ml)。

1.4 数据分析

用 SAS (Statistics analysis system, Version 8.12) 软件进行统计分析,方差分析采用 ANOVA (Analysis of variance) 分析,多重比较采用 Duncan multiple-range test,差异显著性为 $P<0.05$ 。

2 结果

2.1 冻结方式对中华绒螯蟹肌肉感官品质的影响

各冷冻处理的中华绒螯蟹蟹肉感官指标评分均低于新鲜对照(表 2),说明经过冷冻处理后,蟹肉的感官品质均下降。不同冻结方式对中华绒螯蟹肌肉的色泽、质地有显著影响($P<0.05$),但对气味的影响较小;冻结温度越高,冻藏时间越长,肌肉色泽变

化越明显,质地尤其是弹性越差。在相同储藏时间内,液氮速冻处理的蟹肉各项感官评分较高,与新鲜对照较为接近,其次是-70 ℃ 处理、-40 ℃ 处理和-20 ℃ 处理。以上结果说明,相同储藏条件下,冻结方式对蟹肉感官特性有显著影响。

表 2 冻结方式对中华绒螯蟹肌肉感官评分的影响

Table 2 Effect of freezing processes on the sensory attributes of *E. sinensis* during frozen storage

冻结方式	储藏时间 (d)	色泽分值	气味分值	质地分值
新鲜对照	0	8.66±0.25a	8.40±0.21a	8.42±0.16a
-20 ℃	30	8.17±0.14b	8.32±0.20a	7.94±0.23b
	90	7.69±0.28d	8.12±0.19b	6.61±0.22f
	180	6.88±0.44e	7.80±0.13c	5.80±0.18h
-40 ℃	30	8.16±0.22b	8.29±0.18a	8.00±0.14b
	90	7.92±0.12c	8.14±0.10b	7.27±0.17d
	180	7.61±0.27d	8.09±0.21b	6.25±0.18g
-70 ℃	30	8.57±0.31a	8.34±0.16a	8.29±0.20a
	90	8.20±0.19b	8.30±0.11a	7.61±0.14c
	180	7.98±0.13c	8.14±0.13b	6.93±0.19e
液氮	30	8.59±0.22a	8.36±0.15a	8.36±0.21a
	90	8.25±0.26b	8.33±0.11a	7.92±0.18b
	180	8.01±0.20c	8.16±0.16b	7.02±0.11e

同列中不同上标字母表示差异显著($P<0.05$)。

2.2 冻结方式对中华绒螯蟹 pH 的影响

中华绒螯蟹适合生长在 pH7~9 的水环境中,本试验所用中华绒螯蟹的 pH 值为 8.13 左右。在冻藏过程中,各处理的 pH 值均呈下降趋势(图 1)。-20 ℃ 和-40 ℃ 处理的 pH 值在冻藏初期下降明显,90 d 后 pH 值开始上升,并且-20 ℃ 处理的上升速度高于-40 ℃ 处理。液氮处理的 pH 值变化最为平缓,其次是-70 ℃ 处理,180 d 后 pH 值分别为 7.58 和 7.46,两处理在储藏 90 d 后都没有出现明显的 pH 值上升的现象。

2.3 冻结方式对中华绒螯蟹失水率的影响

在冻结过程中,中华绒螯蟹内部形成大量的冰晶,细胞膜渗透压改变,细胞结构和组织破裂,解冻后冰晶融化,自由水和一部分结合水流失,最终导致汁液和营养物质流失。不同冻结方式下中华绒螯蟹失水率随着储藏时间的延长呈明显增加的趋势,各处理间差异显著(图 2)。-20 ℃、-40 ℃、-70 ℃ 和液氮处理在储藏 180 d 后,失水率由最初的 1.06% 分别上升

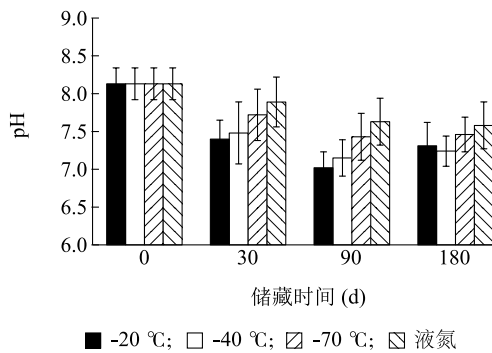


图1 冻结方式对中华绒螯蟹 pH 值的影响

Fig.1 Effect of freezing processes on pH value of *E. sinensis* during frozen storage

到 3.26%、2.81%、2.24% 和 1.81%，分别增加了 2.08 倍、1.65 倍、1.11 倍和 0.71 倍。因此，冻结温度越低，解冻后蟹肉失水率越低，持水力越高。

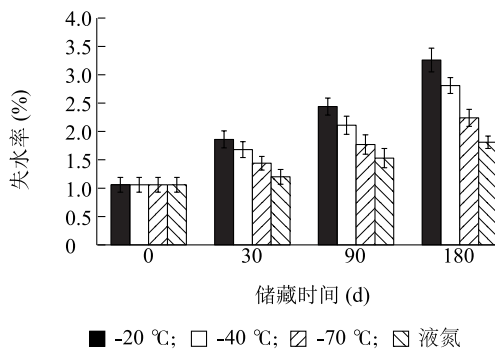


图2 冻结方式对中华绒螯蟹失水率的影响

Fig.2 Effect of freezing processes on water loss rate of *E. sinensis* during frozen storage

2.4 冻结方式对中华绒螯蟹脂肪氧化的影响

中华绒螯蟹蟹肉中不饱和脂肪酸含量占总脂肪含量的 70% 以上，油酸 $C_{18:1\omega 9}$ 作为评价肉品质的重要指标之一，含量最高 (22.39%~30.10%)^[17]。由于蟹肉中不饱和脂肪酸含量高，因此在低温条件下也会发生氧化，对产品品质和货架期产生负面影响^[18]。中华绒螯蟹初始 MDA 含量很低，约为 0.29 mg/kg (图 3)。-20 °C 处理的 MDA 含量在贮藏前 90 d 内持续快速上升，在 90 d 时达到峰值 (0.55 mg/kg)，随后缓慢降低。-40 °C、-70 °C 和液氮处理的 MDA 含量变化较一致，在 180 d 的贮藏期内均是持续增大。液氮处理的 MDA 含量最低 (0.45 mg/kg)，较冻藏初期仅增加了 55%。

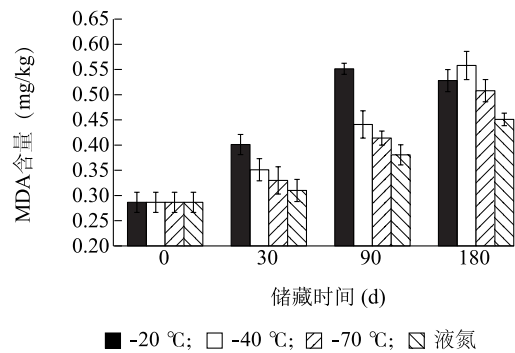


图3 冻结方式对中华绒螯蟹 MDA 含量的影响

Fig.3 Effect of freezing processes on malondialdehyde (MDA) content of *E. sinensis* during frozen storage

2.5 冻结方式对中华绒螯蟹盐溶性蛋白质含量的影响

盐溶性蛋白质，即肌原纤维蛋白质，是肌肉蛋白质的主要组成部分，对蟹肉品质起到关键作用。各处理的盐溶性蛋白质含量在前 90 d 快速降低，随后下降速度减慢 (图 4)。速冻温度越高，蟹肉盐溶性蛋白质含量下降越明显。-20 °C、-40 °C、-70 °C 和液氮速冻处理在冻藏 180 d 后，盐溶性蛋白质含量由最初的 36.11 mg/g 分别下降到 14.03 mg/g、18.36 mg/g、22.69 mg/g、25.97 mg/g，分别下降了 61.15%、49.16%、37.16%、28.08%。

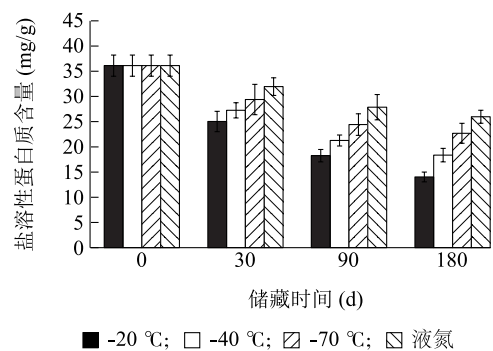


图4 冻结方式对中华绒螯蟹盐溶性蛋白质含量的影响

Fig.4 Effect of freezing processes on the salt-soluble protein content of *E. sinensis* during frozen storage

2.6 冻结方式对中华绒螯蟹肌原纤维蛋白质总硫基含量的影响

巯基是肌原纤维蛋白质中活性最强的功能基团，在冻藏期间巯基易被氧化形成二硫键，导致巯基含量降低。冻藏前 30 d，各处理的总巯基含量下降速度较快，随后下降速度减缓。冻藏 180 d 后，

-20 ℃、-40 ℃、-70 ℃、液氮速冻处理的总巯基含量分别降低到初始值的 52.71%、60.24%、65.36%、69.58%,说明在相同冻藏条件下,冻结方式对巯基氧化程度有显著影响,冻结温度越低,总巯基含量越高(图 5)。

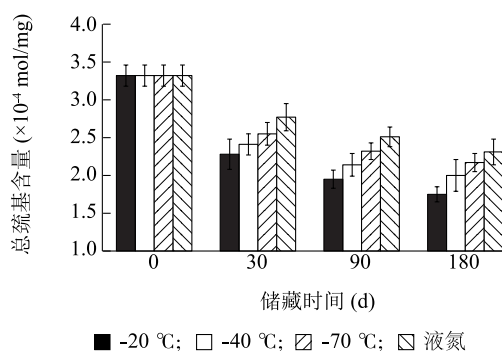


图 5 冻结方式对中华绒螯蟹肌原纤维蛋白质总巯基含量的影响

Fig.5 Effect of freezing processes on total sulfhydryl content of myofibrillar protein in *E. sinensis* muscle during frozen storage

2.7 冻结方式对中华绒螯蟹 Ca^{2+} -ATPase 活性的影响

各处理的 Ca^{2+} -ATPase 活性在前 90 d 降低明显,随后持续下降,但速度略有减慢(图 6)。-20 ℃处理的降幅最大,180 d 冻藏期结束时剩余 Ca^{2+} -ATPase 活性[0.57 $\mu\text{mol}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]仅为新鲜样品的 30.32%;其次是-40 ℃、-70 ℃处理,残留 Ca^{2+} -ATPase 活性分别为 0.81 $\mu\text{mol}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 和 1.00 $\mu\text{mol}/(\text{mg} \cdot \text{min})$;液氮速冻处理的下降趋势最为平缓,180 d 储藏期结束时,残留活性为 1.18 $\mu\text{mol}/(\text{mg} \cdot \text{min})$,为新鲜样品的 62.77%。因此,冻结温度越低, Ca^{2+} -ATPase 活性越高。

3 讨论

水产动物停止呼吸后,体内糖原生成乳酸,导致肌肉 pH 值下降。但是,微生物代谢、蛋白质及其他含氮物质降解生成氨及胺类等碱性物质,又使肌肉 pH 值升高^[19]。因此,pH 值是评价肌肉新鲜度的重要参考指标。冻藏初期,中华绒螯蟹体内糖原生成乳酸,所有处理的 pH 值呈下降趋势。冻藏 90 d 后,-20 ℃和-40 ℃处理的中华绒螯蟹体内出现微生物代谢活动,以及蛋白质在内源性组织蛋白酶作用下

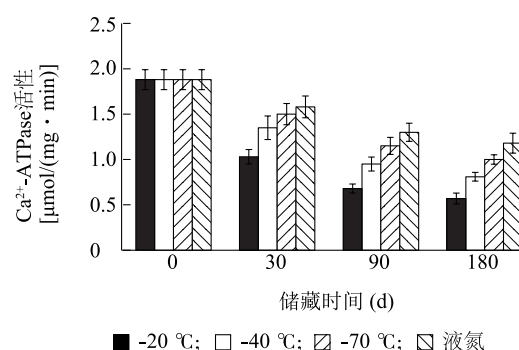


图 6 冻结方式对中华绒螯蟹肌原纤维蛋白质 Ca^{2+} -ATPase 活性的影响

Fig.6 Effect of freezing processes on Ca^{2+} -ATPase activity of myofibrillar protein in *E. sinensis* muscle during frozen storage

发生降解,生成碱性物质,pH 值升高。-70 ℃和液氮处理在冻藏后期没有出现 pH 值明显升高的现象,说明超低温速冻能有效地抑制微生物生长,减缓蛋白质降解。屠冰心等^[20]在研究低温冷冻对大黄鱼冻藏品质影响的过程中也发现,大黄鱼肌肉在冻藏过程中 pH 值总体呈先下降后上升的趋势。杨利艳等^[12]认为液氮速冻的凡纳滨对虾 pH 值与新鲜的凡纳滨对虾最为接近,并且冻结温度越高,pH 值越低。

中华绒螯蟹体内液体流失主要是因为是在冻结过程中冰晶的形成破坏了肌肉组织和细胞结构,而冰晶的形成与冻结时间有显著的相关性^[15-16]。一般来说,0 ℃至-5 ℃的降温过程为最大冰晶生成带。在此期间,细胞外水分率先结晶,导致细胞外溶液离子浓度增大,造成细胞内溶液外移,继而形成更大的冰晶。冰晶挤压细胞,使细胞破裂,肌肉组织结构也被破坏,造成解冻后汁液流失增多。同时,蛋白质分子失去结合水,发生凝集,导致变性,最终引起肌肉品质下降^[12]。因此,在冻结过程中,通过最大冰晶生成带所需要的时间越短,水产品体内形成的冰晶越小,对肌肉组织的破坏越小,产品品质越高。本试验中,与-20 ℃、-40 ℃和-70 ℃处理相比,液氮处理的温度极低,可以在最短的时间内通过最大冰晶生成带,使中华绒螯蟹中心温度在 90 s 内达到-20 ℃,细胞内水分子来不及移动便形成了数量多且分布均匀的小冰晶,明显减弱了对组织结构的破坏,避免了大量蛋白质变性和营养成分的流失。本研究结果与杨利艳等^[12]和 Gonçalves 等^[21]的报道

一致,液氮速冻能够显著减少水产品的失水率,更好地保持产品风味和营养。随着冻藏时间的延长,4种冻结方式的失水率不断增大,原因是在冻藏期间,冰晶体积增大,加大了对肌纤维结构的破坏,更多的结合水转化为自由水^[7]。

MDA 是脂质过氧化作用的产物,其含量越高,说明脂肪氧化程度越高,酸败就越严重。MDA 也是一种致癌物质^[22-23],所以 MDA 含量不仅能够作为水产品中脂肪酸败程度的评价指标,还能反映其食用安全性。在冻藏过程中,蟹肉中自由水含量减少,组织间隙液浓度增大,易导致脂肪氧化速度加快。本研究中,-20℃处理的 MDA 含量在 90 d 时达到峰值,随后缓慢降低,原因可能是氧化产物醛、酮进一步降解,与蛋白质分解产物发生相互作用。MDA 能与鱼肉中的氨基反应生产 1-氨基-3-氨基丙烯,导致 MDA 含量下降^[24]。彭欢欢等^[15]研究发现,-20℃速冻蟹肉贮藏 12 周时 MDA 含量达到最大值,之后 MDA 含量降低。-40℃、-70℃和液氮处理的 MDA 含量平稳上升,说明超低温速冻处理能够延缓蟹肉脂肪氧化,避免二级氧化产物的再次降解。

在中华绒螯蟹速冻过程中,蛋白质的部分结合水形成冰晶,使蛋白质分子间形成非共价键,进而形成不溶性大分子聚集体,导致蛋白质溶解性下降^[25]。另外,巯基氧化后形成的二硫键会导致肌球蛋白重链聚合,引起蛋白质溶解性、营养品质下降^[15-26]。从本试验结果中发现,在不同冻结方式下,中华绒螯蟹盐溶性蛋白质含量的下降趋势与总巯基含量的变化趋势存在明显相关性。说明中华绒螯蟹盐溶性蛋白质含量的下降在很大程度上是由巯基氧化形成二硫键所引起的。

蛋白质巯基活性较高,且对氧化反应比较敏感,因此巯基含量变化可以用于表征蛋白质氧化的程度。由于冰晶的形成,导致肌动球蛋白分子间的引力增强,但蛋白质分子与水分子的相互作用减弱,造成蛋白质空间结构发生明显变化,使埋藏在蛋白质分子内部的巯基暴露出来,进而被氧化成二硫键,引起巯基含量降低^[27]。因此,速冻方式对巯基含量变化的影响极其显著。彭欢欢等^[15]和阴晓菲等^[13]分别研究了冻结方式对中华绒螯蟹和草鱼生化特性的影响,发现-60℃、-40℃冻结样品比-20℃冻结样品具有更高的盐溶性蛋白质和巯基含量,表明冻结

温度越低,形成的冰晶越小,对肌原纤维蛋白质结构的破坏越小,这与本试验结果一致。本研究中各处理的巯基含量在前 30 d 下降较快,可能是因为蛋白质分子外侧有大量的巯基,而这部分巯基在肌原纤维蛋白质不变性的情况下就能在储藏初期率先发生氧化。

Ca²⁺-ATPase 活性源于肌球蛋白头部结构,是反应肌球蛋白完整性的重要参数^[28]。冻藏期 Ca²⁺-ATPase 活性越高,则肌球蛋白的完整性越高,变性程度越低,肉品品质越高^[29-30]。在超低温冻结过程中,由于冰晶的形成伴随着肌肉中盐分浓缩,离子强度增加,致使肌球蛋白头部构象发生变化,进而使 Ca²⁺-ATPase 活性降低^[31]。蛋白质分子间相互作用的增强导致蛋白质分子发生重排,肌球蛋白活性部位的巯基氧化也可能引起 Ca²⁺-ATPase 活性降低^[13, 32-33]。此外,冻藏期间肌球蛋白分子发生聚合,头部结构被掩盖,与 ATP 接触概率降低,催化 ATP 脱磷反应的活性也同时降低^[34]。王阳光等^[35]在研究速冻方式对梭子蟹储藏期理化性质的影响中也发现,速冻温度越低,Ca²⁺-ATPase 活性下降速度越慢。这与本研究结果一致,表明液氮速冻能更好地降低蟹肉蛋白质的变性程度。

综上所述,冻结方式对中华绒螯蟹蟹肉生化特性和感官品质有显著影响。更低的冻结温度能更有效地减缓蛋白质变性和脂肪氧化。与-20℃、-40℃和-70℃速冻处理相比,液氮速冻方式可以最大限度地保持中华绒螯蟹蟹肉的品质,特别适用于中华绒螯蟹的储藏、运输和加工。

参考文献:

- [1] 施祁燕,王锡昌,史嘉男. 熟制中华绒螯蟹在冻藏过程中的品质变化[J]. 上海海洋大学学报, 2017, 26(5): 793-800.
- [2] 曹振杰,付春鹏,周嗣泉,等. 中华绒螯蟹“蟹黄”与“蟹膏”的营养成分比较分析[J]. 水产科学, 2017, 36(2): 178-182.
- [3] INDERGÅRD E, TOLSTREBROV I, LARSEN H, et al. The influence of long-term storage, temperature and type of packaging materials on the quality characteristics of frozen farmed Atlantic Salmon (*Salmo Salar*) [J]. International Journal of Refrigeration, 2014, 41(5): 27-36.
- [4] CRANE D P, KILLOURHY C C, CLAPSADL M D. Effects of three frozen storage methods on wet weight of fish [J]. Fisheries Research, 2016, 175: 142-147.
- [5] 迟海,李学英,杨宪时,等. 南极磷虾冻藏温度下的品质变化及其货架期分析[J]. 水产学报, 2012, 36(1): 153-160.

- [6] WANG Z. Microstructural, protein denaturation and water holding properties of lamb under pulse vacuum brining [J]. Meat Science, 2016, 113: 132-138.
- [7] 夏列, 蒋爱民, 卢艳, 等. 不同冷冻方式下猪肉贮藏期持水力的变化[J]. 食品与机械, 2013, 29(2): 154-158.
- [8] MARTINO M N, ZARITZKY N E. Ice crystal size modifications during frozen beef storage [J]. Journal of Food Science, 2010, 53(6): 1631-1637.
- [9] SAHARI M A, FARAHANI F, SOLEIMANIAN Y, et al. Effect of frozen storage on fatty acid composition of the different tissues of four scombrid and one dussumeriid species [J]. Journal of Applied Ichthyology, 2014, 30(2): 381-391.
- [10] AYDIN I, GOKOGLU N. Effects of temperature and time of freezing on lipid oxidation in anchovy (*Engraulis encrasicolus*) during frozen storage [J]. European Journal of Lipid Science & Technology, 2014, 116(8): 996-1001.
- [11] TSIRONI T. Shelf life modelling of frozen shrimp at variable temperature conditions [J]. LWT-Food Science and Technology, 2009, 42(2): 664-671.
- [12] 杨利艳, 曹文红, 章超桦, 等. 冷冻方式对凡纳滨对虾品质特性的影响[J]. 食品与机械, 2011, 27(5): 149-152.
- [13] 阴晓菲, 范鸿冰, 郑超, 等. 不同冻结方法对草鱼鱼片冻藏-冷藏期间蛋白质生化特性的影响[J]. 中国农业大学学报, 2013, 18(6): 158-163.
- [14] 吴庆元, 蒋玫, 李磊, 等. 低盐度胁迫对鲮鱼 (*Mugil cephalus*) 幼鱼鳃丝、肌肉、肠 Na^+ - K^+ -ATP 酶活性和 MDA 含量的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2014, 30(4): 481-487.
- [15] 彭欢欢, 刘小莉, 黄鸿兵, 等. 冻结速率对河蟹肌肉生化特性的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(13): 113-117.
- [16] 鲁耀彬, 熊光权, 李新, 等. 葡聚糖延缓草鱼肌原纤维蛋白冷冻变性的机理分析[J]. 食品科学, 2016, 37(10): 289-294.
- [17] 汤辰婧, 松前成辉, 付娜, 等. 不同阶段中华绒螯蟹脂含量及脂肪酸组成分析[J]. 食品科学, 2013, 34(22): 174-178.
- [18] 夏杏洲, 洪鹏志, 钟灿桦, 等. 不同温度冻藏对军曹鱼片品质的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(12): 239-243.
- [19] 刘明爽, 李婷婷, 马艳, 等. 真空包装鲈鱼片在冷藏与微冻贮藏过程中的新鲜度评价[J]. 食品科学, 2016, 37(2): 210-213.
- [20] 屠冰心, 娄永江, 刘永固. 低温速冻处理对养殖大黄鱼冻藏品质的影响[J]. 渔业科学进展, 2014, 35(1): 55-59.
- [21] GONÇALVES A A, RIBEIRO J L D. Optimization of the freezing process of red shrimp (*Pleoticus muelleri*) previously treated with phosphates [J]. International Journal of Refrigeration, 2008, 31(7): 1134-1144.
- [22] KHAZAEI N, ESMAILI M, EMAM-DJOMEH Z. Effect of active edible coatings made by basil seed gum and thymol on oil uptake and oxidation in shrimp during deep-fat frying [J]. Carbohydr Polym, 2016, 137: 249-254.
- [23] CAI L, WU X, DONG Z, et al. Physicochemical responses and quality changes of red sea bream (*Pagrosomus major*) to gum arabic coating enriched with ergothioneine treatment during refrigerated storage [J]. Food Chemistry, 2014, 160(11): 82-89.
- [24] AUBOURG S P. Review: Interaction of malondialdehyde with biological molecules-new trends about reactivity and significance [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2010, 28(4): 323-335.
- [25] 刘建华, 罗亚洪, 苏琦, 等. 低温对鱼蛋白品质的影响及新型抗冻剂的保护作用[J]. 核农学报, 2017, 31(6): 1137-1144.
- [26] DELLES R M, XIONG Y L. The effect of protein oxidation on hydration and water-binding in pork packaged in an oxygen-enriched atmosphere[J]. Meat Science, 2014, 97(2): 181-188.
- [27] JIANG L F. The polysaccharides from porphyra yezoensis suppress the denaturation of bighead carp myofibrillar protein [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 68(7): 18-12.
- [28] LIMPISOPHON K, IGUCHI H, TANAKA M, et al. Cryoprotective effect of gelatin hydrolysate from shark skin on denaturation of frozen surimi compared with that from bovine skin [J]. Fisheries Science, 2015, 81(2): 383-392.
- [29] 吕卫金, 赵进, 汪金林, 等. 茶多酚延缓冷藏大黄鱼肌原纤维蛋白变性降解机理研究[J]. 中国食品学报, 2014, 14(1): 60-67.
- [30] 姚洁玉, 杨水兵, 余海霞, 等. 液氮超低温冻结对梭子蟹品质的影响[J]. 食品科学技术学报, 2017, 35(2): 27-35.
- [31] 欧阳杰, 谈佳玉, 沈建. 速冻方式与温度对鲍鱼品质的影响[J]. 现代食品科技, 2014, 30(6): 214-218, 139.
- [32] 林婉玲, 杨贤庆, 李来好, 等. 浸渍冻结对调理草鱼冻藏过程中肌原纤维蛋白特性的影响[J]. 南方水产科学, 2016, 12(3): 67-73.
- [33] 刘琴. 金枪鱼肌原纤维蛋白冻藏过程中生化及流变特性研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2013.
- [34] 岳开华, 张业辉, 刘学铭, 等. 冻藏温度对海鲈鱼鱼糜蛋白生化指标及其凝胶特性的影响[J]. 现代食品科技, 2016(6): 225-232.
- [35] 王阳光, 倪凯. 速冻方式对梭子蟹贮藏理化指标和品质的影响[J]. 南方水产科学, 2008, 4(4): 42-48.

(责任编辑:张震林)